

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Sasaki et al
appln 10/062,435
Filed 2/5/02
Q 68366
2 of 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-125501

出 願 人

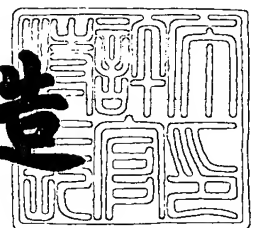
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103760

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152788

【提出日】 平成13年 4月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 71/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 佐々木 繁

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 八代 有弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

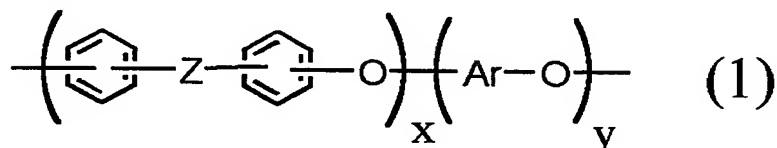
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族系高分子ホスホン酸類の製造方法

【特許請求の範囲】

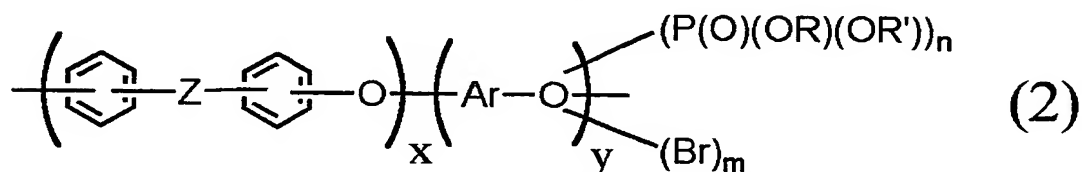
【請求項 1】

一般式 (1)



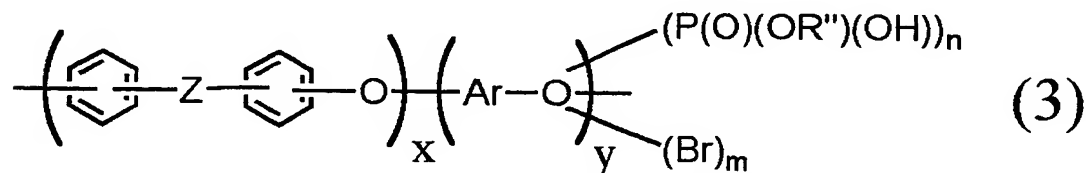
(式中、 $-\text{Z}-$ は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、 x と y はそれぞれ0.01乃至0.99を表し、 x と y の合計は1である。 $-\text{Ar}-$ はヘテロ元素を含んでいてもよい炭素数4乃至18の2価の芳香族系の基を表し、該 $-\text{Ar}-$ は置換基を有していてもよい。)

で示される芳香族系高分子化合物をブロモ化剤でブロモ化した後、有機溶媒中ハロゲン化ニッケル触媒存在下、これに亜リン酸トリアルキルを作用させて一般式 (2)



(式中、 $-\text{Z}-$ 、 x 、 y 、 $-\text{Ar}-$ は前記と同じ意味を表し、 R 、 R' はそれぞれ独立にアルキル基をあらわす。 m 、 n はそれぞれ芳香族系高分子化合物の単位構造当りの平均置換基数を表し、 m は0乃至8、 n は8以下の正の数を表し、 m と n の合計は8以下である。)

で示されるホスホン酸ジエステルを生成せしめ、次いでこのジエステルを加水分解することを特徴とする遊離酸の形が一般式 (3)



(式中、 $-\text{Z}-$ 、 x 、 y 、 $-\text{Ar}-$ 、 m 、 n は前記と同じ意味を表し、 R'' は水素又はアルキル基をあらわす。)

で示される芳香族系高分子ホスホン酸類の製造方法。

【請求項 2】

－A r－が、置換されていても良いフェニレン基又は置換されていても良いビフェニルジイル基であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ハロゲン化ニッケルとして、塩化ニッケル(II)を使用することを特徴とする請求項 1～2 いずれかに記載の方法。

【請求項 4】

有機溶媒として、アミド化合物を使用することを特徴とする請求項 1～3 いずれかに記載の方法。

【請求項 5】

亜リン酸トリアルキルとして、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチルから選ばれる少なくとも 1 種を使用することを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載の方法。

【請求項 6】

加水分解を、アルカリの存在下に実施することを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の方法。

【請求項 7】

加水分解を、ホスホン酸ジエステルアルにトリアルキルシリルハライドを作用させた後に実施することを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記一般式 (2) で示されるホスホン酸ジエステル。

【請求項 9】

遊離酸の形が前記一般式 (3) で示される芳香族系高分子ホスホン酸類。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族系高分子ホスホン酸類の製造方法に関し、詳しくはホスホン酸が芳香環に直接結合した芳香族系高分子ホスホン酸類の製造方法に関するもの

である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

芳香族系高分子ホスホン酸類は、固体高分子形(高分子電解質形)燃料電池用の材料等として有用である。例えば、ホスホン酸基がエチレン基を介して芳香環に結合した重合体が提案されており、このものは、ポリベンズイミダゾール等の含窒素環状構造を有する重合体を、水素化リチウムを用いて脱水素した後、2-クロロエチルリン酸を用いて、この重合体中の2級アミンと反応させて製造することも提案されている(特開平9-87510号公報)。

【 0 0 0 3 】

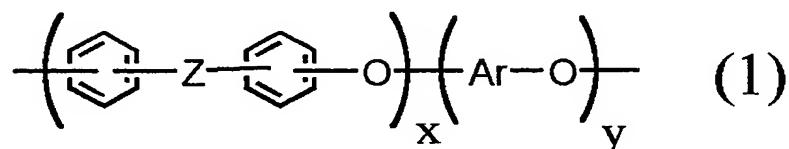
しかしながら、ホスホン酸基が直接芳香環に結合した重合体は知られていない。

本発明者らは、ホスホン酸基が直接芳香環に結合した重合体を製造すべく、鋭意検討を重ねた結果、ポリエーテル系という特定の芳香族系高分子化合物をブロモ化剤でブロモ化した後、ハロゲン化ニッケル触媒存在下、これに亜リン酸トリアルキルを作用させてホスホン酸ジエステルを生成せしめ、次いでこのジエステルを加水分解することにより、ホスホン酸基が直接芳香環に結合した重合体が容易に製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

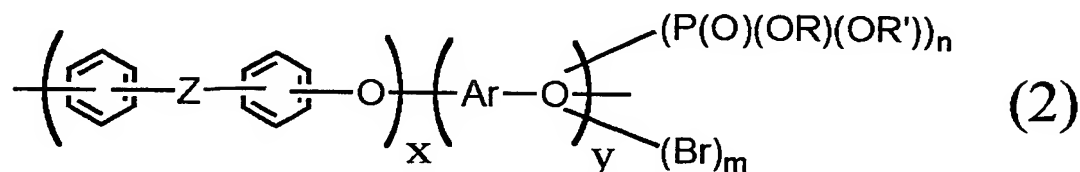
すなわち本発明は、一般式(1)



(式中、-Z-は-SO₂-または-CO-を表し、xとyはそれぞれ0.01乃至0.99を表し、xとyの合計は1である。-Ar-はヘテロ元素を含んでいてもよい炭素数4乃至18の2価の芳香族系の基を表し、該-Ar-は置換基を有していてもよい。)

【 0 0 0 5 】

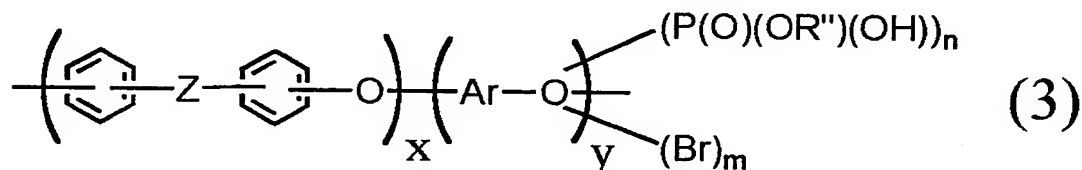
で示される芳香族系高分子化合物をブロモ化剤でブロモ化した後、有機溶媒中ハロゲン化ニッケル触媒存在下、これに亜リン酸トリアルキルを作用させて一般式 (2)



(式中、 $-\text{Z}-$ 、 x 、 y 、 $-\text{Ar}-$ は前記と同じ意味を表し、 R 、 R' はそれぞれ独立にアルキル基をあらわす。 m 、 n はそれぞれ芳香族系高分子化合物の単位構造当りの平均置換基数を表し、 m は0乃至8、 n は8以下の正の数を表し、 m と n の合計は8以下である。)

【0006】

で示されるホスホン酸ジエステルを生成せしめ、次いでこのジエステルを加水分解することを特徴とする遊離酸の形が一般式 (3)



(式中、 $-\text{Z}-$ 、 x 、 y 、 $-\text{Ar}-$ 、 m 、 n は前記と同じ意味を表し、 R'' は水素又はアルキル基をあらわす。)

で示される芳香族系高分子ホスホン酸類の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される芳香族系高分子化合物は、前記一般式 (1) で示されるものであり、式中、 $-\text{Z}-$ は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、 x と y はそれぞれ0.01乃至0.99を表し、 x と y の合計は1である。 $-\text{Ar}-$ はヘテロ元素を含んでいてもよい炭素数4乃至18の2価の芳香族系の基を表し、該 $-\text{Ar}-$ は置換基を有していてもよい。

【0008】

$-\text{Ar}-$ の代表例としては、例えば次のような2価の基が挙げられる。

o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 3'-ジイル基、p-テルフェニル-4, 4''-ジイル基、2, 2-ジフェニルプロパン-4', 4''-ジイル基、フルオレン-2, 2'-ジイル基、フルオレン-3, 3'-ジイル基などの炭化水素系の2価の基、

【0009】

カルバゾール-2, 2'-ジイル基、カルバゾール-3, 3'-ジイル基、チオフェン-2, 5-ジイル基、ジベンゾチオフェン-2, 5-ジイル基、フラン-2, 5-ジイル基、ジベンゾフラン-2, 2'-ジイル基、ジベンゾフラン-3, 3'-ジイル基、ジフェニルアミン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基のようなヘテロ原子を含む2価の基など。

【0010】

またこれらは、置換基を有していても良く、かかる置換基としては、例えば次のようなものが例示される。なお、置換基の数はブロモ化を妨げない程度で許される。

メチル基、エチル基、2-プロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基などの、水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメトキシ基などの、ハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルコキシ基；

フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ビフェニル基、フェノキシフェニル基、クロロフェニル基、スルホフェニル基などの、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ハロゲン原子またはスルホ基で置換されていてもよいフェニル基；

【0011】

フェノキシ基、メチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、スルホフェノキシ基などのアルキル基、アルコキシ基またはスルホ基で置換されていてもよいフェノキシ基；

エトキシカルボニル基などのアルキルオキシカルボニル基；

エチルカルボニルオキシ基などのアルキルカルボニルオキシ基；

アミノカルボキシ基またはN-アルキルアミノカルボキシ基；

アミノ基、ジメチルアミノ基などの、窒素原子がアルキル基で置換されていてもよいアミノ基；

フッ素原子、塩素原子、臭素原子（さらにブロモ化可能な程度）、ヨウ素原子などのハロゲン原子；ウレイド基；アシルアミノ基；カルボキシル基；ヒドロキシ基；シアノ基；スルホ基；アミノスルホニル基などが挙げられる。

【0012】

置換基を有する $-Ar-$ の典型例としては、例えばビフェニル-2, 5-ジイル基、N-エチルカルバゾール-2, 2'-ジイル基、N-エチルカルバゾール-3, 3'-ジイル基、3, 3'-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジイル基、3, 3'-ビスフェノキシビフェニル-4, 4'-ジイル基、(3, 3'-ジフェニル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基、(3, 3'-ビスフェノキシ)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基、ジフェニルエーテル-2, 5-ジイル基などが挙げられる。

【0013】

中でも、 $-Ar-$ は、置換されていてもよいフェニレン基又は置換されていてもよいビフェニルジイル基であることが好ましく、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 3'-ジイル基等が特に好ましい。

【0014】

xとyは共重合体を合成する際に用いたモノマーの共重合体中でのモル比率を意味し、それぞれ0.01乃至0.99を表し、xとyの合計は1である。

通常、yに対応する $-Ar-$ 部位の方が求電子置換反応を受け易いので、yが大きいほど全体としてブロモ化度の高い共重合体を得やすく、即ちホスホン酸基の導入率を高くできる。一般的にはyを0.1から0.9の範囲で調製して、共重合体の諸物性を所望の範囲に調整することができる。

【0015】

芳香族系高分子化合物（１）は、ランダム共重合体であっても、交互共重合体であっても、ブロック共重合体であっても良い。これらは、それぞれ対応するモノマーおよびそれらの比率、重合方法を選び、公知の方法に準じて得ることができる。

これらの重合度は、特に制限は無いが、通常 $10 \sim 10^4$ 程度、分子量にして通常 10^3 から 10^6 程度のものが使用される。重合度が、10未満では機械的強度が低くなる傾向にあり、成膜性に問題が生じる恐れがあり、また 10^4 を超えると溶媒への溶解性が低下する傾向にあり、キャスト製膜などの加工性、成形性に問題が生じるおそれがあるので、いずれの場合も好ましくない。

【 0 0 1 6 】

次に、芳香族系高分子化合物（１）をブロモ化剤でブロモ化する工程について説明する。

ブロモ化工程は、通常、有機溶媒中、芳香族系高分子化合物（１）に、臭素、N-ブロモコハク酸イミドなどのブロモ化剤を作用させることによって実施される。ここで用いられる有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、酢酸やそれらの混合溶媒などが挙げられる。有機溶媒の選択においては、用いる芳香族系高分子化合物（１）の溶解度ができるだけ高いものが好ましい。反応は室温から溶媒の還流温度において実施し得るが、必要に応じて、室温以下に冷却してもよい。また、鉄粉などの触媒を用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

ブロモ化剤としては、N-ブロモコハク酸イミドを用いることが好ましく、この場合は、強酸を共存させることが好ましい。ここで、強酸としては、例えば硫酸、塩酸などの鉱酸やトリフルオロ酢酸などの有機酸が挙げられるが、硫酸が好ましく使用される。また強酸と有機溶媒の比率としては、通常、溶媒強酸に対して有機溶媒を0.3から20重量倍、好ましくは5から10重量倍である。混合は任意の順序で行える。予め両者を混合しておいたところへ芳香族系高分子化合物およびブロモ化試剤であるN-ブロモコハク酸イミドを加える方法でもよいが、芳香族系高分子化合物およびブロモ化試剤の有機溶媒溶液あるいはスラリーへ強酸、たとえば硫酸を徐々に添加する方法が好ましい。

N-ブロモこはく酸イミドを用いる場合は、ブロモ化は、通常0℃から30℃の範囲で実施される。反応温度が高過ぎると、強酸として硫酸を用いたときには、スルホ化反応が進行してしまうことがある。

【0018】

ブロモ化芳香族系高分子化合物の取り出し精製方法は、通常の方法が使用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてブロモ化した芳香族系高分子化合物を析出させ、濾別などにより目的物を取り出したあと、水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿精製などを行うことができる。

芳香族系高分子化合物のブロモ化度は、NMR測定、有機元素分析など通常の手段で求めることができる。

【0019】

次に、ブロモ化芳香族系高分子化合物に亜リン酸トリアルキルを作用させてホスホン酸ジエステル(2)を製造する工程について説明する。

本工程は、通常、有機溶媒中ハロゲン化ニッケル触媒存在下で実施されるが、ここで用いる有機溶媒としてはアミド化合物が好ましく、その例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。中でもN,N-ジメチルホルムアミドが特に好ましい。有機溶媒の選択においては、基質として用いるブロモ化芳香族系高分子化合物の溶解度ができるだけ高いものが好ましい。有機溶媒は、ブロモ化芳香族系高分子化合物に対して、通常3～100重量倍程度使用される。好ましくは4～20重量倍程度である。

またハロゲン化ニッケル触媒としては、ニッケル(II)の化合物が好ましく、中でも、塩化ニッケル(II)が好ましく使用される。ハロゲン化ニッケル触媒は、ブロモ化芳香族系高分子化合物に対して、プロモ換算で、通常1～3モル倍程度使用される。好ましくは1.5～2モル倍程度である。1モル倍を下回ると、プロム基の残存が多くなる。

亜リン酸トリアルキルとしては、アルキル部分が炭素数4以下の直鎖状または分枝状のアルキルであるものが好ましく使用され、かかるアルキルは異なっても、同一であっても良い。より好ましくは、亜リン酸トリメチル、亜リン酸ト

リエチル等である。亜リン酸トリアルキルは、ハロゲン化ニッケル触媒に対して、通常1.2～2モル倍程度、ブロモ化芳香族系高分子化合物に対しては、ブロモ換算で1.2～5モル倍程度使用される。

【 0 0 2 0 】

反応は、通常、ブロモ化芳香族系高分子化合物とハロゲン化ニッケルを有機溶媒に加えて、反応混合物が青色を呈するまで加熱攪拌し、次いで亜リン酸トリアルキルを加えることにより実施される。ここで、亜リン酸トリアルキルとの反応温度は、90℃以上で行うのが好ましく、有機溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドを用いた場合には還流下を実施するのがさらに好ましい。このような条件を採用することで、ブロモ基からホスホン酸ジエステルへの転化率を向上させることができる。

反応時間は、ブロモ化芳香族系高分子化合物の種類、溶媒、温度などに依存するが、例えば、溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミドを用いて還流かに実施した場合には、通常1～24時間程度のはんいである。

ホスホン酸ジエステル(2)を反応混合物から取り出す場合、精製する場合は、通常の方法が使用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてホスホン酸ジエステル(2)を析出させ、濾別などにより目的物を取り出方法、更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿などにより精製を行う方法等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

次に、ホスホン酸ジエステル(2)を加水分解することにより、芳香族系高分子ホスホン酸類(3)を製造する工程について説明する。

ホスホン酸ジエステル(2)の加水分解は、反応混合物から該ホスホン酸ジエステルを一旦取り出してから行っても、反応混合物に引き続き加水分解試剤を加えて行ってもよい。加水分解の方法としては、公知の種々の方法に準拠することができる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液と、アミド系またはエーテル系の溶媒に溶解または部分的に溶解したホスホン酸ジエステルを混合加熱する方法、ホスホン酸ジエステル(2)にトリメチルシリルヨード等のトリアルキルシリルハライドを作用させた後、水を加えて加水分解する方法(Tetrahedron Lett. No.2, 1977, 155-158, J. C. S. Chem. Comm., 1978, 870

-871.) などが挙げられる。前者の方法では主にジエステルのモノ加水分解物（ R'' がアルキル基の場合、ホスホン酸モノエステル）が、後者の方法では主にホスホン酸（ R'' が水素の場合）が得られる。

【0022】

前者の加水分解方法の1例として、アルカリを、ホスホン酸エステル基換算で1モル倍以上、通常大過剰含む水溶液と、ホスホン酸ジエステル（2）をアミド系またはエーテル系の溶媒に溶解または部分溶解した混合液を、ホスホン酸ジエステル（2）が少なくとも部分溶解するように混合し、該混合物の還流温度で実施する方法が例示できる。

【0023】

また、後者の加水分解方法の1例として、ホスホン酸ジエステル（2）をアミド系またはエーテル系の溶媒に溶解または部分溶解した混合液を -50°C ～室温程度で冷却し、これにトリアルキルハライドをホスホン酸換算で2～10モル倍程度加え、次いで $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度で保温した後、水を加え $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で保温する方法が例示できる。もちろんトリアルキルシリルハライドを反応させた後、一旦取り出し、水または水と有機溶媒の混合液中で加水分解する方法であっても良い。

【0024】

かくして目的とする芳香族系高分子ホスホン酸類（3）が生成するが、反応混合物からの取り出しは、通常の方法が使用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてホスホン酸類を析出させ、濾別などにより目的物を取り出すことができる。また必要に応じて、更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿などの通常の精製方法により精製することもできる。

尚、芳香族系高分子ホスホン酸類（3）は、塩または部分的に塩であっても良く、この場合、カチオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが挙げられ、特にリチウム、ナトリウム、カリウムが好ましい。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

【0025】